

L13 ANSWER 2 OF 2 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

FAMILY 1

AN 2000-218292 [19] WPIDS

DNC C2000-066974

TI Manufacturing method of lower alkyl ester of fatty acid, involves allowing fats, oils and lower alcohol in presence of particular catalyst.

DC D23 H06 J04

IN HIRANO, T; TSUTO, K

PA (LONF-N) LONFORD KK; (LONF-N) LONFORD DEV LTD

CYC 2

PI JP 2000044984 A 20000215 (200019)\* 7p

US 6090959 A 20000718 (200037)

ADT JP 2000044984 A JP 1998-239215 19980825; US 6090959 A US 1998-146166 19980903

PRAI JP 1998-143331 19980525

AN 2000-218292 [19] WPIDS

AB JP2000044984 A UPAB: 20000419

NOVELTY - Fats, oils and lower alcohol are allowed to react in the presence of catalyst. The catalyst is chosen from potassium compound, ferric oxide, calcium compound and zirconium oxide, that combine with triglyceride contained in fats and oils to manufacture lower alkyl ester of fatty acid.

USE - Waste edible oils, soaps are recycled for preparing lower alkyl ester of fatty acid for use as diesel fuel.

ADVANTAGE - The lower alkyl ester is manufactured efficiently by allowing fats and oils to react in the presence of particular catalyst.

Need for recovery of used catalyst is eliminated.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-44984  
(P2000-44984A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000. 2. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 1 1 C 3/04		C 1 1 C 3/04	4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/04		B 0 1 J 23/04	Z 4 H 0 5 9
23/78		23/78	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-239215	(71) 出願人	597129300 株式会社ロンフォード 京都市中京区室町通三条上ル役行者町368 番地
(22) 出願日	平成10年8月25日 (1998. 8. 25)	(72) 発明者	平野 竹徳 鹿児島県出水市上鯖淵1385-2 九州キヤ タリストリサーチ有限会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-143331	(72) 発明者	傳 慶一 京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチ パーク 株式会社関西新技術研究所内
(32) 優先日	平成10年5月25日 (1998. 5. 25)	(74) 代理人	100067828 弁理士 小谷 悦司 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油脂類から脂肪酸の低級アルキルエステルを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 油脂類に含まれるトリグリセリドから高い反応効率で脂肪酸の低級アルキルエステルが製造でき、しかも触媒の分離・回収工程を簡略化乃至省略することのできる方法を提供する。

【解決手段】 油脂類および低級アルコールを触媒の共存下に反応させ、油脂類に含まれるトリグリセリドを交換反応に付して脂肪酸の低級アルキルエステルを製造するに当たり、前記触媒としてカリウム化合物またはカルシウム化合物と酸化鉄、またはカリウム化合物と酸化ジルコニウムからなる固体塩基性触媒を使用する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 油脂類および低級アルコールを触媒の共存下に反応させ、油脂類に含まれるトリグリセリドをエステル交換反応に付して脂肪酸の低級アルキルエステルを製造するに当たり、前記触媒としてカリウム化合物と酸化鉄、またはカリウム化合物と酸化ジルコニウムからなる固体塩基性触媒を使用することを特徴とする油脂類から脂肪酸の低級アルキルエステルを製造する方法。

【請求項2】 触媒中のカリウム化合物の含有量がカリウム換算で4～35重量%である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 油脂類および低級アルコールを触媒の共存下に反応させ、油脂類に含まれるトリグリセリドをエステル交換反応に付して脂肪酸の低級アルキルエステルを製造するに当たり、前記触媒としてカルシウム化合物と酸化鉄からなる固体塩基性触媒を使用することを特徴とする油脂類から脂肪酸の低級アルキルエステルを製造する方法。

【請求項4】 触媒中のカルシウム化合物の含有量がカルシウム換算で4～80重量%である請求項1に記載の方法。

【請求項5】 成形された固体塩基触媒を充填・固定した固定床流通型反応器によりエステル交換反応を行なう請求項1～4のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば菜種油、ごま油、大豆油、トウモロコシ油、向日葵油、パーム油、パーム核油、椰子油、コーン油および紅花油等の油脂類、殊にその使用済みの廃食油に含まれるトリグリセリドを、アルコールを用いてエステル交換反応に付することによってディーゼル燃料油等として有効利用できる脂肪酸の低級アルキルエステルを製造する為の有用な方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、わが国では上記の様な各種食用油が多量に使用されており、その使用済油（上記廃食油）の一部は石炭などの原料として再利用されているが、その大部分は回収されずにごみ処理場に運ばれ、可燃物ごみと一緒に焼却されるか或は不燃物ごみと一緒に埋め立てて処理されているのが実情である。

【0003】 一方、植物油の主成分であるモノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドをアルキルアルコールとエステル交換反応させることによって、脂肪酸アルキルエステルが得られることは以前から知られている

（例えば、「有機化学ハンドブック」技報堂出版、1988、p1407～p1409）。またこの反応を利用して、植物油脂や廃食油等からディーゼル燃料油として使用できるアルキルエステルを製造する技術についてもこれまで様々な検討されてきたが（例えば、特開平7-197047

2

号、同7-310090号等）、これらの技術では現行の軽油に関するJIS規格を満足できる様なアルキルエステルは得られていない。

【0004】 ところでエステル交換反応は平衡反応であることから、一方の原料であるアルキルアルコールを多量に用いるか、副反応物として生成するグリセリンを除去することによって、平衡を生成系にずらして収率を上げる様にしている。またこの反応は、液相反応よりも気相反応の方が、平衡的には有利であると言われている。更に、反応速度を速めるためには、触媒が使用されるのが一般的である。

【0005】 一般的に、エステル交換反応の代表的な工業プロセスである酢酸、高級脂肪酸、不飽和カルボン酸等の製造方法においては、酸性触媒が多く使用されている。例えば硫酸や磷酸等のプロトン酸は、非芳香族カルボン酸のエステル化触媒として使用され、フェノール酸のエステル化にはホウ酸や硫酸が使用されている。しかしながら、これらの反応は基本的に反応溶液中に触媒が溶解した状態で存在する均一反応系であるので、生成液から触媒の分離・回収が困難であるという問題がある。

【0006】 固体酸触媒も良く使用され、テレフタル酸やメタクリル酸のエステル交換反応には、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、スルホン酸系イオン交換樹脂等が用いられている。またヘテロポリ酸も良好なエステル化触媒と言われており、 $\text{SiO}_2$ や活性炭に担持して、気相触媒として $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ や固体磷酸よりも高い活性を示すことが知られている。更に、粘土鉱物も触媒として用いられている。これらの固体酸、鉱物触媒は生成液から分離する必要がないので、反応装置の簡易化という面で優れたものとなる。しかしながら、これらの工業触媒は、油脂類のエステル交換反応に対する活性は低いという決定的な欠点があり、上記プロセスを工業的規模で実用化するには至っていない。

【0007】 尚固体酸触媒を油脂類のエステル交換反応に適用した技術として、例えば特開平6-313188号の様な技術も提案されている。そしてこの技術において用いる触媒としては、単一または複合金属酸化物、金属硫酸塩、金属磷酸塩、担体上に担持または固定化した固定化酸、天然鉱物および層状化合物、固体のヘテロポリ酸、超強酸、合成ゼオライト、イオン交換樹脂等が挙げられている。しかしながら、この技術においても上記した従来の方法と同様に、油脂類のエステル交換反応に対する触媒活性が低く、高い収率を達成するためには、反応系内における固体酸触媒の割合を高めてやるか、反応時間を長くする必要があった。

【0008】 エステル交換反応には塩基性触媒も用いられており、この塩基性触媒としては、金属アルコラートが有効であることが知られている。そしてこうした金属アルコラートとしては、ナトリウムアルコラートやカリ

10

20

30

40

50

3

ウムアルコラートが一般的に使用されている。また塩基性触媒として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等も用いられ、これらは油脂類のエステル交換反応に高い活性を示している。しかしながらこれまでの塩基性触媒は、前記した酸性触媒と同様に反応液に溶解した状態で作用するものであるので、生成液中に溶解することになり、その分離・回収が困難であるという問題は解消されない。

【0009】またエステル交換反応に固体塩基性触媒を使用する試みもなされており、こうした固体塩基性触媒としてアミン系の塩基を有するイオン交換樹脂が提案されている（例えば、特開昭62-218495号）。こうした技術では、触媒の分離・回収の問題は基本的に生じない。しかしながらこの技術は、アルコールを過剰に用いて、トリグリセライドの濃度として0.1～3重量%程度の反応系で行なわれるものであり、活性が著しく低く、また反応温度もイオン交換樹脂の耐久性の点から60℃以下に限定されている等、実用的とは言えない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、油脂類に含まれるトリグリセリドから高い反応効率で脂肪酸の低級アルキルエステルが製造でき、しかも触媒の分離・回収工程を簡略化乃至省略することのできる方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成することのできた本発明方法とは、油脂類および低級アルコールを触媒の共存下に反応させ、油脂類に含まれるトリグリセリドを交換反応に付して脂肪酸の低級アルキルエステルを製造するに当たり、前記触媒としてカリウム化合物と酸化鉄、またはカリウム化合物と酸化ジルコニウムからなる固体塩基性触媒を使用する点に要旨を有するものである。

【0012】上記本発明方法で使用する触媒は、カリウム含有量がカリウム換算で4～35重量%であることが好ましい。

【0013】上記本発明方法において、上記触媒の代りにカルシウム化合物と酸化鉄からなる固体塩基性触媒を使用しても、本発明の目的を達成することができる。またカルシウム化合物と酸化鉄からなる触媒を使用する場合には、この触媒中のカルシウム含有量はカルシウム換算で4～80重量%であることが好ましい。

【0014】更に、本発明を実施するに当たり、成形された固体塩基触媒を充填・固定した固定床流通型反応器によりエステル交換反応を行なう形態であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明者らは上記課題を解決するべく、様々な角度から検討した。その結果、特定の触媒

4

を使用すれば、上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0016】本発明方法は、特定の触媒を使用することが最大の特徴であるが、この触媒は前述の如く、カリウム化合物またはカルシウム化合物と酸化鉄、またはカリウム化合物と酸化ジルコニウムからなる固体塩基性触媒である。この触媒を構成するカリウム化合物としては、 $\text{KOH}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{CO}_3$ 等を挙げることができ、またカルシウム化合物としては、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{CaCO}_3$ 等を挙げることができる。

【0017】上記の様なカリウム化合物と酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeOOH}$ )または酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、或いは上記の様なカルシウム化合物と酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeOOH}$ )を組み合わせて固体塩基性触媒として使用することによって、エステル交換反応の反応効率を格段に向上させることができたのである。これに対して、触媒構成成分としてナトリウム化合物を使用したときには、こうした効果を発揮させることはできない。

【0018】上記固体塩基性触媒によって触媒活性が格段に向上した理由については、その全てを解明し得たわけではないが、次の様に考えることができる。カリウム化合物を用いた場合には、おそらくカリウムの方がナトリウムに比べて塩基性が強いこと、また焼成したとき(触媒調製時)に鉄酸塩( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ )等を形成し易く、担体そのものの酸化鉄にも活性点が存在するからであると考えられる。一方、カルシウム化合物を用いた場合には、この化合物は元来水に不溶性であることから水を含む油脂中の溶出が抑制できることになり、その結果としてカルシウム化合物の含有量を増加できて高い活性を保持できるからと推定できる。

【0019】また上記の様な固体塩基性触媒を用いれば、触媒成分の反応溶液中への溶解が基本的にないので、触媒の分離・回収の工程の簡略化が達成できる。

【0020】上記固体塩基性触媒を製造するに当たっては、酸化鉄または酸化ジルコニウムに含浸法や混練法等によってカリウム化合物を混合担持させた後、酸化物表面に高分散させたり固相反応させるといった観点から、500℃以上の温度の高温で処理すれば良い。或いは酸化鉄に含浸法や混練法等によってカルシウム化合物を混合担持させた後、上記と同様の観点から、150℃以上の温度で処理すれば良い。そしてこうした熱処理を施すことによって、カリウムまたはカルシウムは酸化物上に固定されて十分な触媒活性を示すと共に、活性成分の反応中の移動が抑制される。

【0021】上記固体塩基性触媒中のカリウム化合物の含有量はカリウム換算で4～35重量%程度、カルシウム化合物の含有量はカルシウム換算で4～80重量%程度とすることが好ましい。即ち、触媒中のカリウム化合物の含有量がカリウム換算で、或いはカリウム化合物の

10

20

30

40

50

5

含有量がカリウム換算で4重量%未満であると、触媒の活性が十分でなく、全体としての触媒使用量が大きくなり、反応効率が低下することになる。

【0022】一方、触媒中のカリウム化合物の含有量がカリウム換算で35重量%を超えると、かえってカリウム化合物が担体上で凝集し、活性点の数が減少して活性が低下したり、反応中にカリウムの溶出が生じ、その後反応生成物からカリウムを分離する工程が必要になる等の不都合を生じる。またカルシウム化合物の場合は、前述の如くこの化合物が元来水に不溶性であることから水を

含む油脂中の溶出が抑制できること、およびそれ自身固体触媒であること、等によって高い含有率を達成できるが、触媒形態の保持の為に酸化鉄との混合系が好ましいこと、および酸化鉄にも触媒活性が期待できるという観点から、80重量%以下とすべきである。

【0023】尚上記固体塩基性触媒の形状については、特に限定するものではなく、例えばタブレット状、リング状、ペレット状、ハニカム状のいずれも採用できるが、反応効率を高めるためには、触媒の外表面積ができるだけ大きくなるような形状であることが好ましい。

【0024】固体塩基性触媒の使用形態についても限定するものではなく、例えば反応系に触媒を混合攪拌しても良いが、該触媒を充填・固定した固定床型反応器の形態で使用する事が好ましく、こうした形態を採用することによって反応工程が連続的に行なえると共に、触媒の分離・回収工程も省略できる。また固定床型反応器の形態で本発明を連続的に実施する場合には、触媒中を流通させる油脂類の通油量は液空間速度(LHSV)で0.1~10/h程度とするのが好ましい。

【0025】本発明方法は、油脂類および低級アルコールを、上記に様な固体塩基性触媒の共存下に反応させ、油脂類に含まれるトリグリセリドをエステル交換反応に付して脂肪酸の低級アルキルエステルを製造するものであり、この方法における反応は常温でも効果的に進行して高いエステル化反応率が達成されるのであるが、加圧条件下で反応をより促進させる様にしても良いのは勿論である。また反応温度についても限定するものではないが、使用する低級アルコールの沸点以下の温度とするのが適当であり、例えばメチルアルコールを使用したときには、通常は25~70℃程度が好ましく、より好ましくは55~65℃程度とするのが良い。

【0026】原料となる油脂類については、前述した各種の油脂を単独または混合して使用できる。また未使用のものも使用できるが、資源の再利用を図るという観点からすれば、使用済の廃食油を利用することが好ましい。使用する油脂類の品質については、特に限定するものではないが、水分と固形分の少ない方が望ましい。こうした観点からして、廃食油を原料として使用する際には、含まれている水分や固形分を除去する為の前処理を施すことが好ましい。また使用する廃食油中には酸性物

6

質が多量に含まれることもあるが、こうした廃食油を原料として使用する場合には、前処理として脱酸を行なうことが好ましく、こうした工程を付加することによって酸性物質による固体塩基性触媒の活性が阻害されることが防止される。

【0027】一方、油脂類と反応させるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等、炭素数が1~5程度の低級アルコールを使用する。これはディーゼル燃料油として良質な低級アルキルエステルを生成させる為には、上記の様な低級アルコールを使用する必要があるからである。尚この低級アルコールの油脂に対する混合割合は、10~20重量%が適当である。

【0028】本発明方法によるエステル交換反応によって得られる反応生成物は、油脂中に主成分として含まれるトリグリセリドとアルコールとのエステル交換反応によって生成する脂肪酸の低級アルキルエステルとグリセリンが主成分となる混合物(生成液)である。この混合物から、脂肪酸の低級アルキルエステルとグリセリンを分離するには、それらの比重差を利用した静置層分離法も適用できるが、この方法を適用すると、長時間を要して生産性が悪くなる。

【0029】こうしたことから、脂肪酸の低級アルキルエステルとグリセリンを分離する方法としては、遠心分離法を適用することが好ましい。この遠心分離法によって分離された軽液には、主成分となる脂肪酸の低級アルキルエステルの他に、未反応のアルコール分、臭気成分、有色成分等が含まれるので、その後精製工程によってこれらの成分を吸着除去すれば、純度の高い脂肪酸の低級アルキルエステルを精製することができる。尚この精製工程で用いる吸着剤としては、例えば活性炭、活性炭繊維、活性白土、酸性白土、ベントナイト、ケイソウ土、活性アルミナ等が挙げられる。

【0030】以下、実施例を挙げて本発明の構成および作用効果をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0031】

【実施例】実施例1

炭酸カリウム20gと酸化鉄( $Fe_2O_3$ ; 戸田工業株式会社製)80gを粉体混合した後、水分を添加して十分に混練した後乾燥し、550℃で4時間の焼成を行なった。得られた焼成物を、油圧のプレス成形機で錠剤状(タブレット状)に成形した後、2~3mmに切断したものを触媒として反応装置に充填し、下記の反応条件でエステル交換反応を行なった。

【0032】(反応条件)

触媒量 : 12ml

油脂 : 食用菜種油+食用大豆油(日清製油株式会社

製)

通油量 : 12 ml / hr

LHSV : 10 / hr

メタノール/油脂 : 13 / 100 (重量比)

反応温度 : 60℃

圧力 : 常圧

【0033】反応開始後1時間経過してから、1時間毎に生成液をサンプリングし、サンプルのメチルエステル相100mlからエバポレータでメタノールを除去した後、粘度を測定し、また必要に応じてガスクロマトグラフ質量分析(GC分析)を行ない、メチルエステルの生成率を求めた。尚メチルエステル生成率とは、生成液中のメチルエステル相(トリグリセリドを含む)におけるメチルエステルの占める重量割合(%)を意味する。またこのときの分析条件は、下記の通りである。

【0034】(分析条件)

粘度分析装置 : BL型粘度計(トキメック社製)

GC分析装置 : 島津製作所製GC-14B

(i) 検出器 : FID

(ii) カラム充填剤 : シリコンOV-1

通油による反応開始後、3時間目の分析により得られたメチルエステル生成率(%)を下記表1に示す。

【0035】実施例2

酸化鉄の代わりに酸化ジルコニウム( $ZrO_2$  : 第一希元素株式会社製)を用いて触媒を調製した以外は、実施例1と同様にしてエステル交換反応を行ない、このときのメチルエステル生成率を測定した。

【0036】実施例3、4、比較例1~12

触媒原料として下記表1に示したものをを用いて触媒を調製した以外は、実施例1と同様にしてエステル交換反応

を行ない、このときのメチルエステル生成率を測定した。

【0037】実施例5

$K_2CO_3$  : 15gと酸化鉄85gを粉碎、混合、混練した後、3mmφの太さに押し出し成形し、700℃で焼成し、3mmの長さに切断して触媒とした。この触媒を用いる以外は、実施例1と同様にしてエステル交換反応を行ない、このときのメチルエステル生成率を測定した。

【0038】実施例6

$K_2CO_3$  : 33gと酸化鉄67gを粉碎、混合、混練した後、3mmφの太さに押し出し成形し、600℃で焼成し、3mmの長さに切断して触媒とした。この触媒を用いる以外は、実施例1と同様にしてエステル交換反応を行ない、このときのメチルエステル生成率を測定した。

【0039】実施例7、8、9

実施例5、6で調製した触媒について、LHSVを1または0.5とする以外は、実施例1と同様にしてエステル交換反応を行ない、このときのメチルエステル生成率を測定した。

【0040】比較例13、14

フォーサイトまたはモンモリロナイトを $K_2CO_3$ の担体とし、LHSVを1とする以外は、実施例1と同様にしてエステル交換反応を行ない、このときのメチルエステル生成率を測定した。

【0041】実施例1~6および比較例1~12におけるメチルエステル生成率を一括して下記表1に、実施例7~9および比較例13、14におけるメチルエステル生成率を下記表2に夫々示す。

【0042】

【表1】

10

20

30

	触媒	メチルエステル 生成率 (%)
実施例 1	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.0
実施例 2	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	37.0
実施例 3	20%KOH /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.0
実施例 4	20%KOH /ZrO <sub>2</sub>	30.0
実施例 5	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.0
実施例 6	33%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.0
比較例 1	20%NaCO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0
比較例 2	20%NaCO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	6.0
比較例 3	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0
比較例 4	20%NaCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	17.0
比較例 5	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5
比較例 6	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /モルデナイト	5.0
比較例 7	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /フオージャサイト	17.0
比較例 8	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.0
比較例 9	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0
比較例 10	ヘテロポリ 酸/ 活性炭	1.0
比較例 11	AlPO <sub>4</sub>	2.0
比較例 12	モンモリロナイト	2.0

【0043】

\* \* 【表2】

	触媒	LHSV	メチルエステル 生成率 (%)
実施例 7	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	89.5
実施例 8	33%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	77.0
実施例 9	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	100.0
比較例 13	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /フオージャサイト	1	26.5
比較例 14	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /モンモリロナイト	1	31.5

## 【0044】実施例10

水酸化カルシウム1500gと酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 戸田工業株式会社製)1500gを攪拌混合機により粉体混合した後、水分を加えて十分に混練し、適当な水分とした後、真空押出し成形機にて、形状が直径:1/6インチの円柱状のペレットに成形した。得られた成形品を150℃で5時間の焼成を行なうことにより触媒とし ※40

※た。これを反応装置に充填し、LHSVを10または0.5とする以外は、実施例1と同様にしてエステル交換反応を行ない、このときのメチルエステル生成率を測定した。その結果を、下記表3に示す。

【0045】

【表3】

	触媒	LHSV	メチルエステル 生成率 (%)
実施例10	50%Ca(OH) <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	33.0
		0.5	94.0

【0046】これらの結果から明らかな様に、カリウム化合物またはカルシウム化合物と酸化鉄、またはカリウム化合物と酸化ジルコニウムからなる触媒と使用した本発明方法では、高い生成率で脂肪酸のアルキルエステル

得られていることが分かる。

【0047】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、油脂類に含まれるトリグリセリドから高い反応効率で脂

11

肪酸の低級アルキルエステルを製造することができ、しかも触媒の分離・回収工程が簡略化乃至省略できる方法が実現できた。特に、この方法は、ディーゼル燃料油と

12

して利用できる低級アルキルエステルを製造する方法として有用である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA04 AA15 BB04A BC03A  
BC03B BC51A BC51B BC66A  
BC66B CB25  
4H059 BA30 BB02 BB03 CA35 EA17  
EA40